

POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

Publication number: JP2005164821 (A)

Publication date: 2005-06-23

Inventor(s): KANDA HIROMI; MIZUTANI KAZUYOSHI

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** **G03F7/039; H01L21/027; G03F7/039; H01L21/02;** (IPC1-7): G03F7/039; H01L21/027

- **European:**

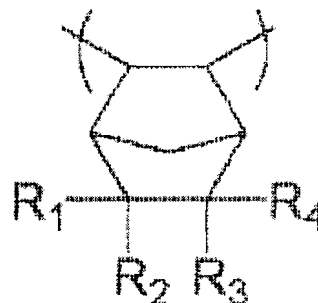
Application number: JP20030401516 20031201

Priority number(s): JP20030401516 20031201

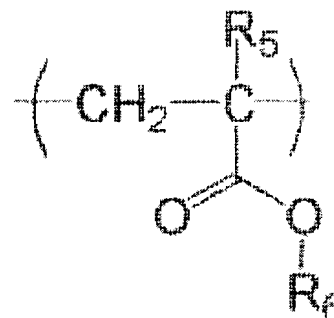
Abstract of JP 2005164821 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition suitable for use of an exposure light source of ≤ 250 nm, particularly F ≤ 250 nm excimer laser light (157 nm) and a pattern forming method using the same, and to specifically provide a positive resist composition exhibiting satisfactory transmittance in use of a light source of 157 nm and excellent in various properties such as etching rate, sensitivity, dissolution contact and line edge roughness and a pattern forming method using the same. ; **SOLUTION:** The positive resist composition contains (A) a resin comprising repeating units represented by formulae (A1) and (A2) and having solubility in an alkaline developing solution increased by the action of an acid, and (B) a compound which generates an acid upon irradiation with an actinic ray or radiation. The pattern forming method uses the same. ; **COPYRIGHT:** (C) 2005,JPO&NCIPI

(A1)



(A2)



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-164821

(P2005-164821A)

(43) 公開日 平成17年6月23日 (2005. 6. 23)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/039

H01L 21/027

F I

G03F 7/039

601

H01L 21/30

502R

テーマコード (参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号

特願2003-401516 (P2003-401516)

(22) 出願日

平成15年12月1日 (2003. 12. 1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

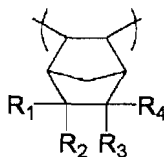
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

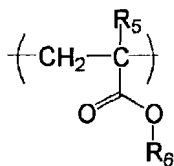
【課題】 250nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、かつエッチング速度、感度、溶解コントラスト、ラインエッジラフネス等の諸特性に優れたポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式(A1)及び(A2)で表される繰り返し単位を有する、酸的作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂及び(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法。

(A1)



(A2)



【選択図】 なし

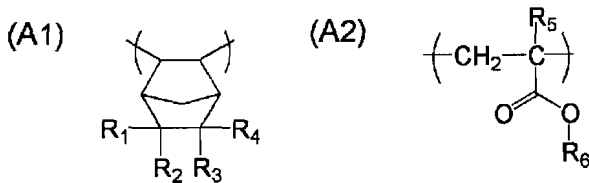
【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 少なくとも下記一般式(A1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(A2)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が增大する樹脂及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



一般式(A1)中、

$R_1 \sim R_4$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はシアノ基を表す。 R_1 又は R_2 と、 R_3 又は R_4 とは結合して環を形成してもよい。但し、 $R_1 \sim R_4$ の内の少なくとも1つは、フッ素原子である。

一般式(A2)中、

R_5 は、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。

R_6 は、酸の作用により分解する基又は密着性基を表す。

【請求項2】

請求項1に記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。更に詳しくは、250nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3 μ m程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。

更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1 μ m以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく

変化している。

KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシシチレン)を基本骨格とし酸分解性基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【0005】

また、ArFエキシマレーザー光(193nm)露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【0006】

F₂エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが非特許文献1(プロシエス エスピーアイイー(Proc. SPIE.)、1999年、3678巻、p. 13)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が、非特許文献2(ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス テクノロジー(J. Photopolym. Sci. Technol.)、2001年、第14巻、p. 603)、特許文献1(特表2002-528766号公報)、特許文献2(特開2003-89708号公報)、特許文献3(米国特許出願公開第2002/0146638A1号明細書)等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

【0007】

しかしながら、従来のフッ素樹脂を含有するレジスト組成物は、エッチング速度、感度、溶解コントラスト、ラインエッジラフネス等の諸特性の改良が望まれていた。

【0008】

【非特許文献1】プロシエス エスピーアイイー(Proc. SPIE.)、1999年、3678巻、p. 13

【非特許文献2】ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス テクノロジー(J. Photopolym. Sci. Technol.)、2001年、第14巻、p. 603

【特許文献1】特表2002-528766号公報

【特許文献2】特開2003-89708号公報

【特許文献3】米国特許出願公開第2002/0146638A1号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、250nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、かつエッチング速度、感度、溶解コントラスト、ラインエッジラフネス等の諸特性に優れたポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

【0011】

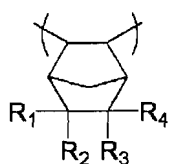
(1) (A) 少なくとも下記一般式(A1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(A2)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

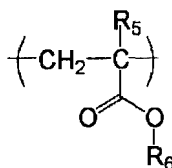
【0012】

【化1】

(A1)



(A2)



【0013】

一般式 (A1) 中、

$R_1 \sim R_4$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はシアノ基を表す。 R_1 又は R_2 と、 R_3 又は R_4 とは結合して環を形成してもよい。但し、 $R_1 \sim R_4$ の内の少なくとも 1 つは、フッ素原子である。

一般式 (A2) 中、

 R_5 は、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。 R_6 は、酸の作用により分解する基又は密着性基を表す。

【0014】

(2) 前記 (1) に記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0015】

以下、更に、本発明の好ましい構成を挙げる。

(3) (A) 成分の樹脂が、更に、ビニルエーテル化合物、テトラフルオロエチレン、アリル化合物、アクリロニトリル誘導体又はスチレン誘導体によって形成される少なくとも 1 種類の繰り返し単位を有することを特徴とする前記 (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

(4) 一般式 (A2) に於ける R_6 が、脂環式炭化水素基を有することを特徴とする前記 (1) 又は (3) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

(5) 一般式 (A2) に於ける R_6 が、フッ素原子を有することを特徴とする前記 (1)、(3) ～ (4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

(6) 一般式 (A2) に於ける R_5 が、フッ素原子を有することを特徴とする前記 (1)、(3) ～ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

(7) (A) 成分の樹脂が、重量平均分子量が 2000 ～ 50000 で、且つ分子量分散度が 1.1 ～ 1.8 であることを特徴とする前記 (1)、(3) ～ (6) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0020】

(8) (A) 成分の樹脂が、ラジカル重合開始剤の存在下でモノマーを重合させている際に、更にモノマーを連続的若しくは断続的に加えることによって得られたものであることを特徴とする前記 (1)、(3) ～ (7) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

(9) (B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線の照射により、有機スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする前記 (1)、(3) ～ (8) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0022】

(10) プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類と、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類又は乳酸アルキル類とを混合した混合溶剤を含有することを特徴とする前記 (1)、(3) ～ (9) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0023】

(11) 更に、(X) 非ポリマー型溶解抑制剤を含有することを特徴とする、前記(1)、(3)～(10)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の効果】

【0024】

本発明により、157nmに十分な透明性を有し、エッチング速度、感度、溶解コントラスト、ラインエッジラフネス等の諸特性に優れたポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書における基(原子団)の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

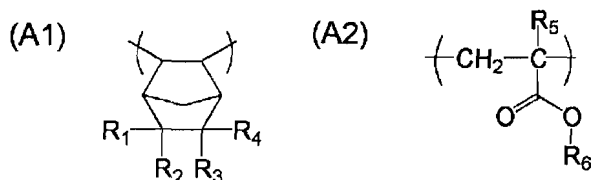
【0026】

(1) (A) 少なくとも下記一般式(A1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(A2)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、少なくとも下記一般式(A1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(A2)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂(以下、「酸分解性樹脂(A)」ともいう)を含有する。

【0027】

【化2】



【0028】

一般式(A1)中、

$R_1 \sim R_4$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はシアノ基を表す。 R_1 又は R_2 と、 R_3 又は R_4 とは結合して環を形成してもよい。但し、 $R_1 \sim R_4$ の内の少なくとも1つは、フッ素原子である。

一般式(A2)中、

R_5 は、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。

R_6 は、酸の作用により分解する基又は密着性基を表す。

【0029】

一般式(A1)に於ける $R_1 \sim R_4$ のアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_4$ のアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_1 \sim R_4$ のアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。アルコキシ基は、更に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R_1 \sim R_4$ のアルキル基は、少なくとも1つのフッ素原子又は水酸基が置換していることが好ましく、少なくとも1つのフッ素原子及び少なくとも1つの水酸基が置換していることが更に好ましい。

R_1 又は R_2 と、 R_3 又は R_4 とが結合して形成する環としては、例えば、オキシ基又はオ

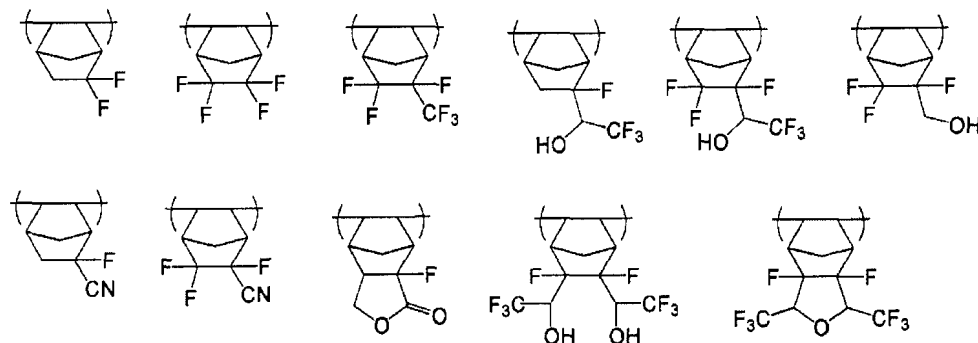
キシ基とカルボニル基を有する5員環を挙げることができる。

【0030】

以下、一般式(A1)で表される繰返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0031】

【化3】



【0032】

一般式(A1)で表される繰返し単位に相当するモノマーは、例えば、シクロペンタジエンとフッ素化ジエンとを加熱条件下にて、Diels-Alder反応させることにより合成することができる。

【0033】

一般式(A2)に於ける R_5 のアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を挙げることができる。 R_5 のアルキル基は、置換基を有していてもよい。 R_5 のアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。アルコキシ基は、更に、ハロゲン原子で置換されていてもよい。 R_5 のアルキル基は、少なくとも1つのフッ素原子が置換していることが好ましい。

【0034】

一般式(A2)に於ける R_6 の酸の作用により分解する基(以下、「酸分解性基」ともいう)は、酸の作用により分解してカルボキシ基が形成されることによってアルカリ現像液への溶解性を増大させるものであり、例えば、 $-C(R_{51})(R_{52})(R_{53})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{50})$ 、 $-COO-C(R_{51})(R_{52})(R_{53})$ 、 $-CH_2COO-C(R_{51})(R_{52})(R_{53})$ 等が挙げられる。

$R_{50} \sim R_{53}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 R_{01} と R_{50} 及び R_{52} と R_{53} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

尚、 $-C(R_{51})(R_{52})(R_{53})$ は、炭素原子に $R_{51} \sim R_{53}$ の各々で表される基が単結合で結合している基を意味する。以下、同様とする。

【0035】

$R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、2-ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基

等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

【0036】

$R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

$R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基としては、炭素数7～12個のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

$R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

【0037】

$R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} は、置換基を有していてもよい。 $R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基等を挙げることができ、アルキル基は更にハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子はフッ素原子であることが好ましい。

【0038】

R_{01} と R_{50} 又は R_{52} と R_{53} とが互いに結合して形成する環としては、例えば、 $R_{50} \sim R_{53}$ 、 R_{01} 及び R_{02} に於けると同様のシクロアルキル基を挙げることができ、アダマンチル基、ノルボルニル基が特に好ましい。

【0039】

一般式(A2)に於ける R_6 の密着性基は、基板への密着性を促進する基であり、例えば、水酸基、メルカプト基、エーテル基、チオエーテル基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、シアノ基、アミノ基、エステル基、ラクトン基、エポキシ基、アシル基、カルボン酸基等を有する有機基を挙げることができる。好ましくは、水酸基、エーテル基、ハロゲン原子、シアノ基、ラクトン基を有する有機基が挙げられる。

【0040】

R_6 の密着性基に於ける有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基等を挙げることができる。

アルキル基は、炭素数1～15の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

シクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0041】

R_6 の密着性基の好ましい具体例としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、5, 6-ヒドロキシノルボルニル基、4-

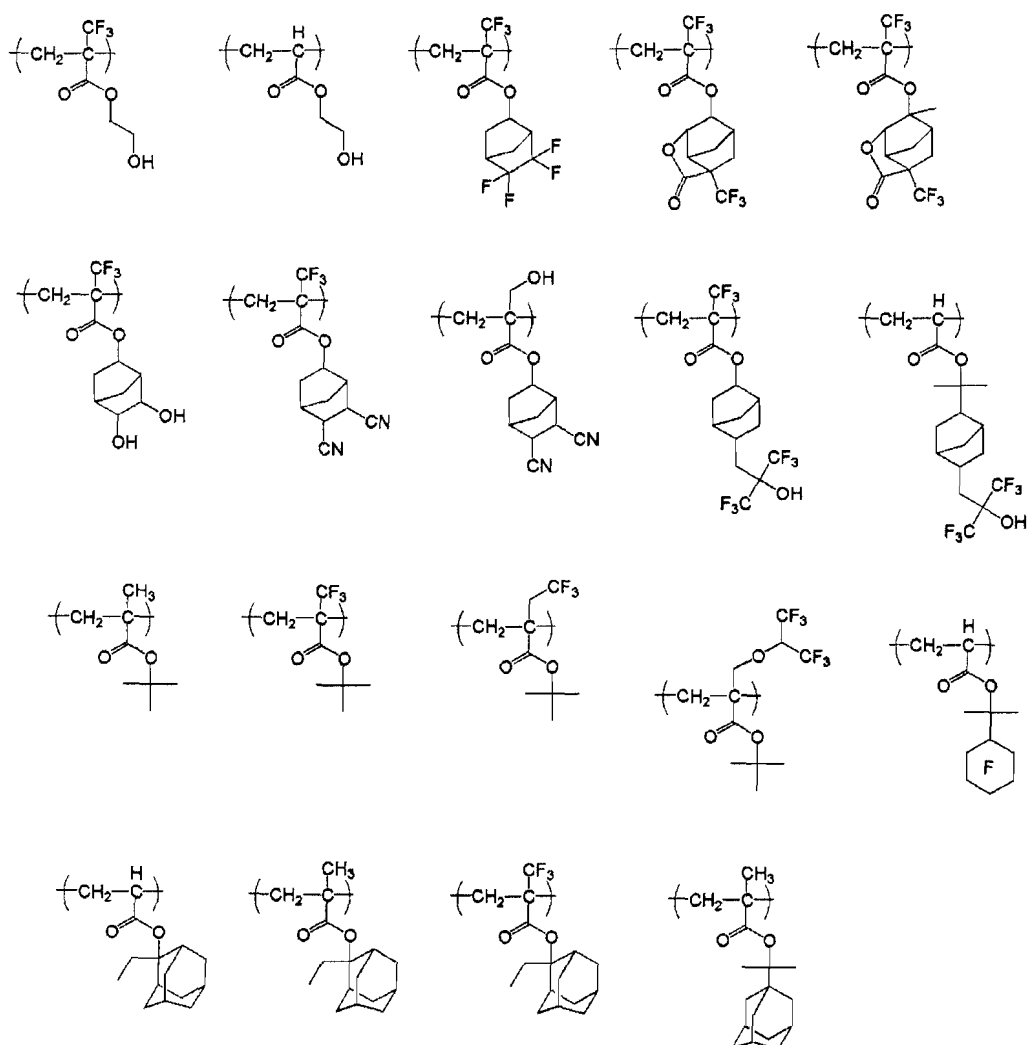
(ヘキサフルオロイソプロパン-2-オール)シクロヘキシル基、5-トリフルオロメチル-5-カルボキシノルボルニル基、5, 6-ジシアノノルボルニル基、3, 5-ヒドロキアダマンチル基、7-オキシノルボルニル基、11, 12-ジオキシテトラシクロデシル基、5-ヒドロキシ-5-トリフルオロノルボルニル基、ノルボルニルラクトン基、ヘキサフルオロプロパノール基、5-(ヘキサフルオロイソプロパン-2-オール)ノルボルニル基、デカフルオロペンタノール基、デカフルオロシクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチルヘキサフルオロプロパノール基等が好ましく挙げられる。

【0042】

以下、一般式(A2)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

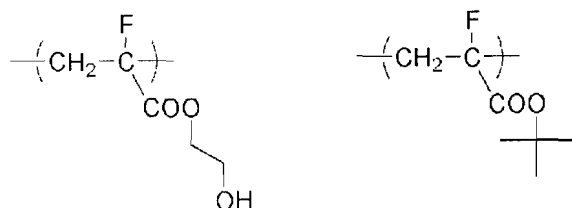
【0043】

【化4】



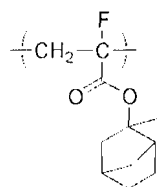
【0044】

【化5】



【0045】

【化6】



【0046】

酸分解性樹脂（A）は、酸の作用により分解してカルボキシル基、ヒドロキシル基等の親水性基が形成される基を有する繰り返し単位を有する。

酸の作用により分解して親水性基が形成される基を有する繰り返し単位は、前記一般式（A2）で表される繰り返し単位に於いてR₆が酸分解性基である繰り返し単位が好ましい。

【0047】

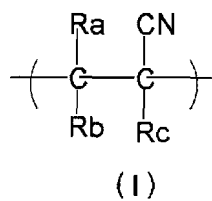
酸分解性樹脂（A）は、更に、ビニルエーテル化合物、テトラフルオロエチレン、アリル化合物、アクリロニトリル誘導体又はスチレン誘導体によって形成される少なくとも1種類の繰り返し単位を有していてもよい。

【0048】

アクリロニトリル誘導体によって形成される繰り返し単位としては、下記一般式（I）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0049】

【化7】



【0050】

一般式（I）中、

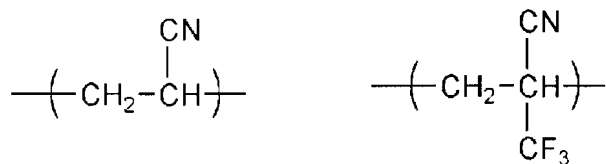
Ra、RbおよびRcは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。

【0051】

以下、一般式（I）で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

【化8】

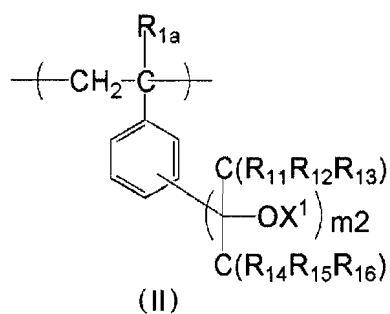


【0053】

スチレン誘導体によって形成される繰り返し単位としては、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0054】

【化9】



【0055】

一般式（ⅠⅠ）中、

X^1 は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ の内の少なくとも1つはフッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。

R_{1a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。

$m2$ は、1～5の整数を表す。

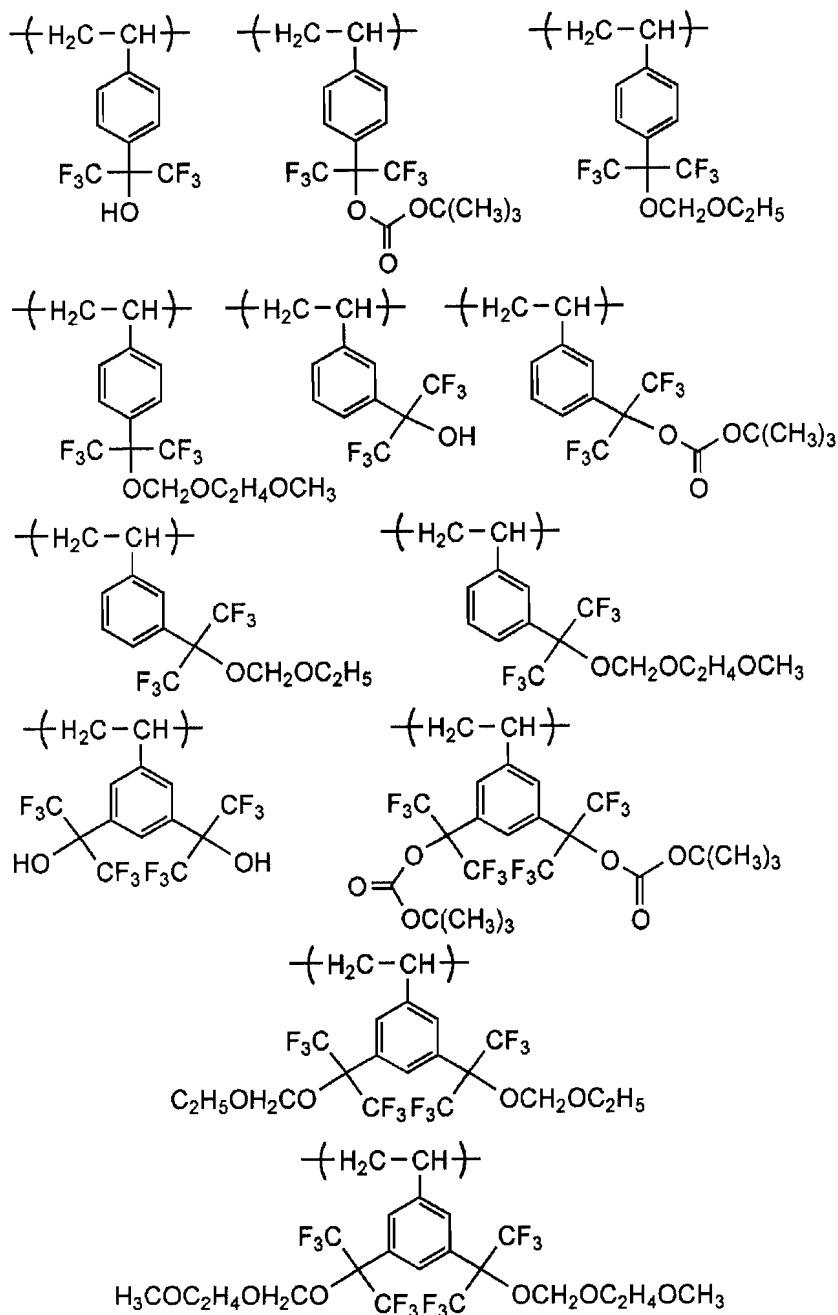
尚、 $-\text{C}(\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13})$ は、炭素原子に $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ で表される各々の基が単結合で結合している基を意味する。

【0056】

以下、一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

【化10】



【0058】

酸分解性樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

併用することができる共重合モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類、無水マレイン酸、マレイミド等が挙げられる。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0059】

酸分解性樹脂（Ａ）は、一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位と、一般式（Ａ２）で

表される繰り返し単位に於いてR₆が酸分解性基である繰り返し単位とから構成されるか、或いは一般式(A1)で表される繰り返し単位と、一般式(A2)で表される繰り返し単位に於いてR₆が酸分解性基である繰り返し単位と、一般式(A2)で表される繰り返し単位に於いてR₆が密着性基である繰り返し単位とから構成されることが好ましい。

【0060】

酸分解性樹脂(A)に於いて、一般式(A1)で表される繰り返し単位の含量は、全繰り返し単位に対して、10～60モル%とすることが好ましく、20～40モル%とすることがより好ましい。

酸分解性樹脂(A)に於いて、一般式(A2)で表される繰り返し単位の含量は、全繰り返し単位に対して、20～90モル%とすることが好ましく、50～80モル%とすることがより好ましい。

酸分解性樹脂(A)に於いて、酸の作用により分解して親水性基が形成される基を有する繰り返し単位の含量は、全繰り返し単位に対して、20～90モル%とすることが好ましく、20～50モル%とすることがより好ましい。

【0061】

酸分解性樹脂(A)の分子量は、重量平均で2000～50000が好ましく、さらに好ましくは2000～30000である。即ち、重量平均分子量は、レジストの耐熱性の点から2000以上が好ましく、現像液への溶解性、感度、解像力の点から50000以下が好ましい。

樹脂(A)の分散度(M_w/M_n)は、1.0～3.0とすることが好ましく、さらに好ましくは1.1～2.0であり、特に好ましくは1.1～1.8である。分散度を下げる方法としては、通常のラジカル重合で得られたポリマーを、良溶剤に溶かしたのち、貧溶剤を添加して分子量の低い成分を除去する方法、あるいはリビングラジカル重合法などのリビング重合法による方法があり、いずれも好適に使用できる。

リビングラジカル重合法としてはジョージらのニトロキシドを用いる方法、金属錯体を用いる澤本やマチャウフスキーらの方法など、いずれも用いることができる。

またパターンのラフネスが良化するという観点から、上記通常のラジカル重合法においては、滴下重合法(ラジカル重合開始剤の存在下でモノマーをラジカル重合させている際に、さらにモノマーを連続的または断続的に加えるラジカル重合の方法)の適用が好ましい。

滴下重合法においては、最初に反応容器に仕込むモノマーの種類および組成と、ラジカル重合進行中に後から添加するモノマーの種類および組成は同じであっても、異なっても良い。

また重合開始剤についても後から添加するモノマーとともに更に追加していく方法を利用すると、未反応で残存するモノマーを低減できるので好ましい。

【0062】

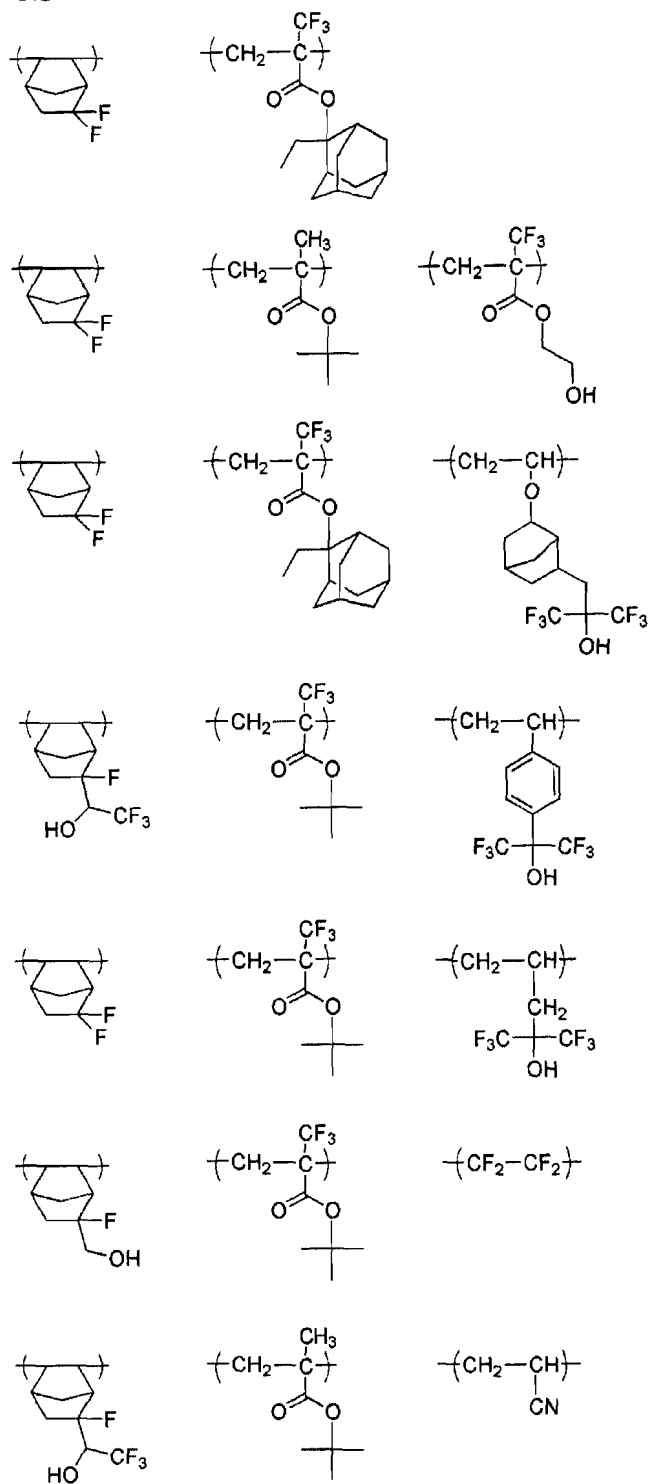
酸分解性樹脂(A)の添加量は、組成物の全固形分を基準として、一般的に50～99.5質量%、好ましくは80～99質量%、更に好ましくは90～98質量%の範囲で使用される。

【0063】

以下、酸分解性樹脂(A)の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0064】

【化11】



【0065】

〔 2 〕（ B ） 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明に於いて使用される（ B ） 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」と呼ぶ場合がある。）としては、一般に酸発生剤として使用されている化合物の中から選択することができる。

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光

変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームなどの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及びそれらの混合物から適宜選択して使用することができる。

【0066】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0067】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3849137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等の各明細書、公報等に記載の化合物を用いることができる。

【0068】

さらに米国特許第3779778号、欧州特許第126712号等の明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0069】

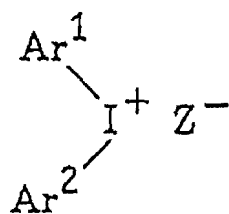
上記使用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0070】

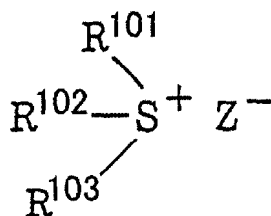
(1) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0071】

【化12】



(PAG3)



(PAG4)

【0072】

Ar¹及びAr²は、各々独立に、アリール基を示す。Ar¹及びAr²は、置換基を有していてもよい。Ar¹及びAr²が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0073】

R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³は、置換基を有していてもよい。R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³が有していてもよい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素

数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

【0074】

Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0075】

また、R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³のうちの2つ及びAr¹及びAr²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0076】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0077】

ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メーブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート。

【0078】

トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロノナンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-3, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート。

【0079】

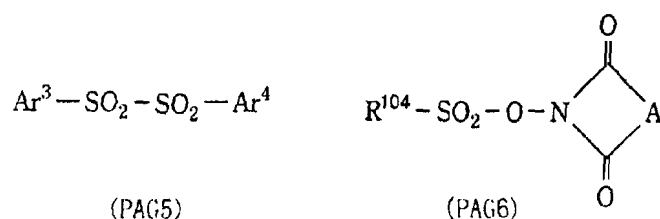
一般式(PAG3)及び(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2807648号及び同4247473号、特開昭53-101331号等の明細書・公報等に記載の方法により合成することができる。

【0080】

(2)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0081】

【化13】



【0082】

Ar³及びAr⁴は、各々独立に、アリール基を示す。

R¹⁰⁴は、アルキル基又はアリール基を示す。Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示す。

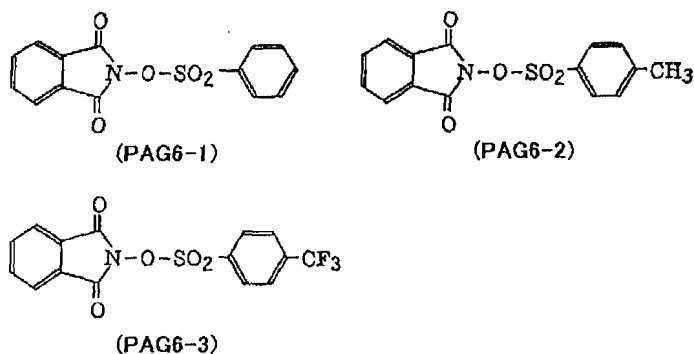
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0083】

ビス(トリル)ジスルホン、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルホン、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ジスルホン、フェニル-4-イソプロピルフェニルジスルホン。

【0084】

【化14】

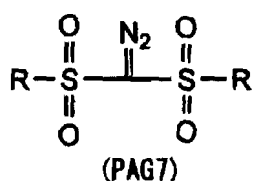


【0085】

(3) 下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0086】

【化15】



【0087】

ここでRは、各々独立に、直鎖状若しくは分岐状アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0088】

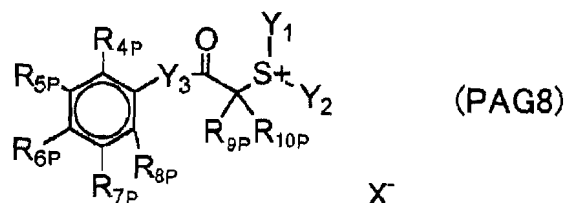
ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トープチルスルホニル)ジアゾメタン。

【0089】

(4) また、酸発生剤(B)として、下記一般式(PAG8)で表されるフェナシルスルホニウム誘導体も使用することができる。

【0090】

【化16】



【0091】

一般式(PAG8)中、

$R_{4P} \sim R_{8P}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_{4P} \sim R_{8P}$ の内の少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。

R_{9P} 及び R_{10P} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

Y_1 及び Y_2 は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。

Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

$R_{4P} \sim R_{8P}$ の内の少なくとも1つと Y_1 及び Y_2 の内の少なくとも一つが結合して環を形成してもよいし、 $R_{4P} \sim R_{8P}$ の内の少なくとも1つと R_{9P} 及び R_{10P} の内の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

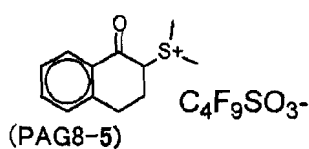
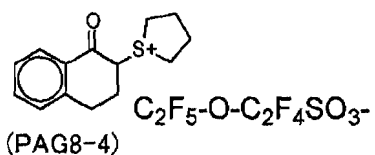
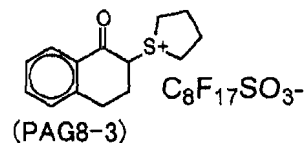
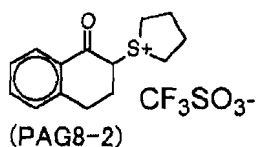
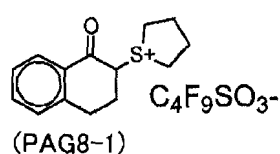
$R_{4P} \sim R_{10P}$ の内のいずれか、若しくは、 Y_1 及び Y_2 の内のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(PAG8)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0092】

以下に、上記式(PAG8)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

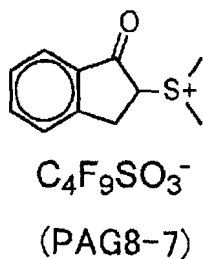
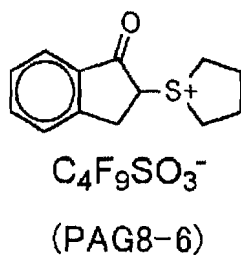
【0093】

【化17】



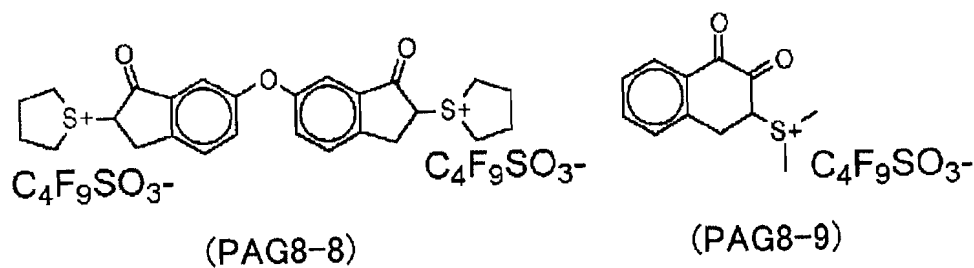
【0094】

【化18】



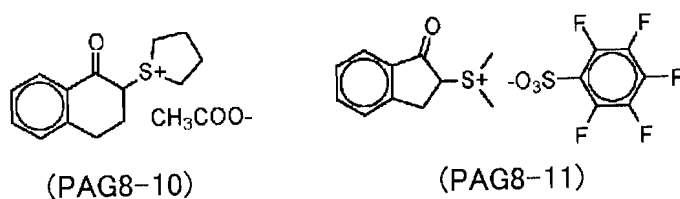
【0095】

【化19】



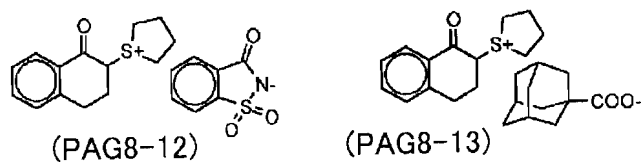
【0096】

【化20】



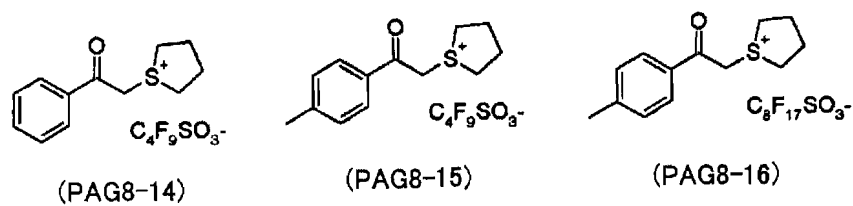
【0097】

【化21】



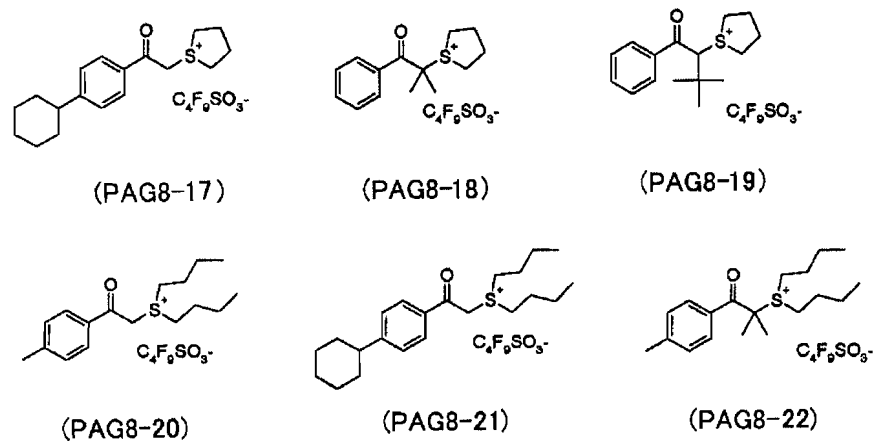
【0098】

【化22】



【0099】

【化23】

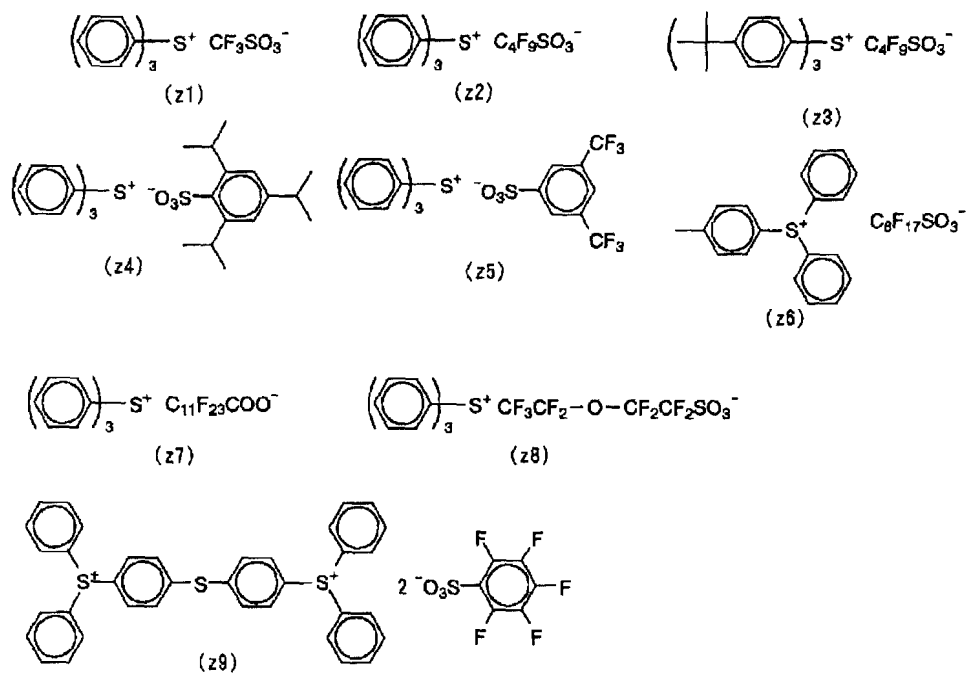


【0100】

活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する上記化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

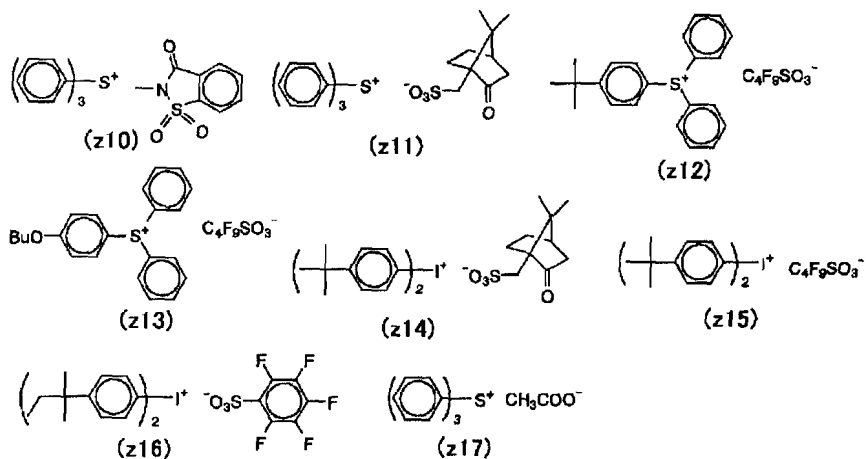
【0101】

【化24】



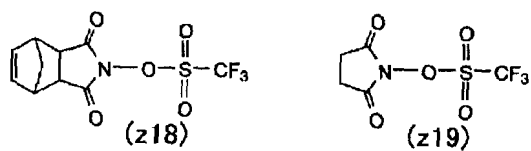
【0102】

【化25】



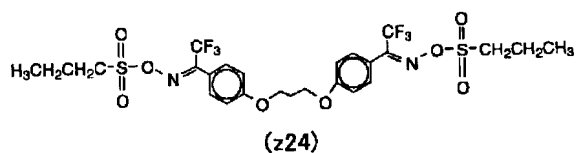
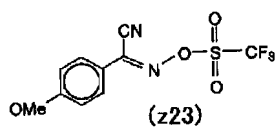
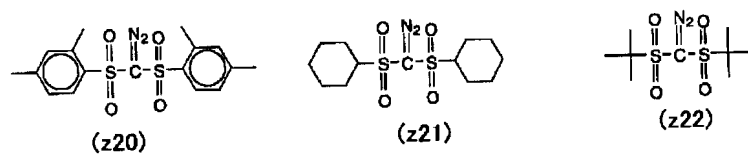
【0103】

【化26】



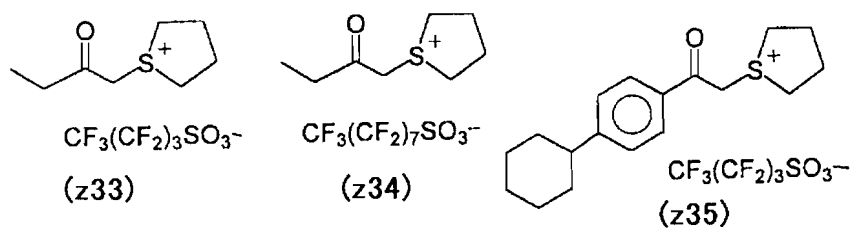
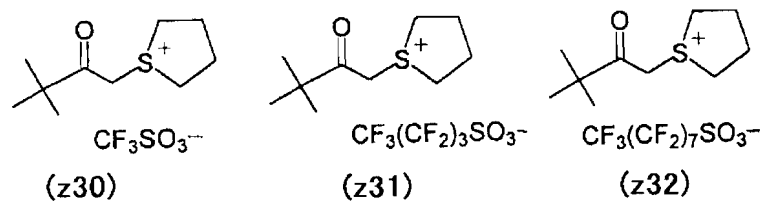
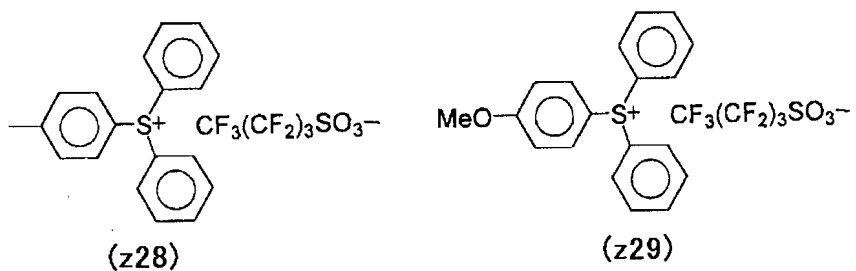
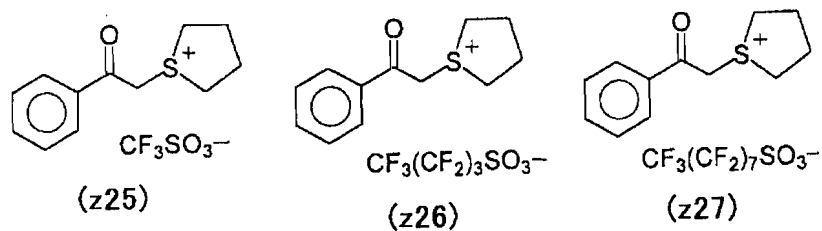
【0104】

【化27】



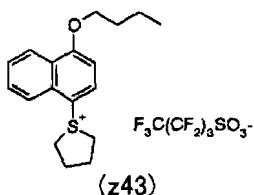
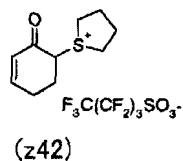
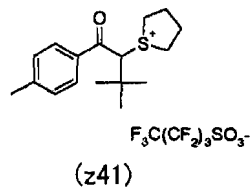
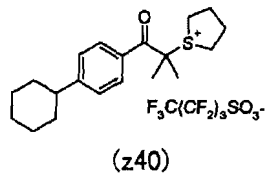
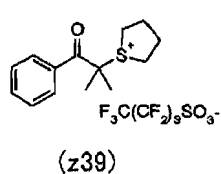
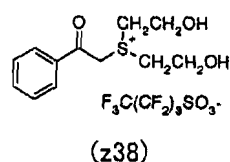
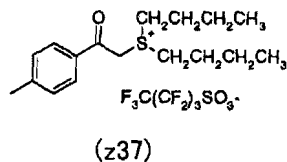
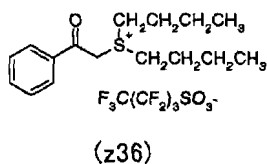
【0105】

【化28】



【0106】

【化29】



【0107】

(B) 成分の化合物は、1 種単独で又は2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0108】

(B) 成分の化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0. 1 ～2 0 質量％が好ましく、より好ましくは0. 5 ～1 0 質量％、更に好ましくは1 ～7 質量％である。

【0109】

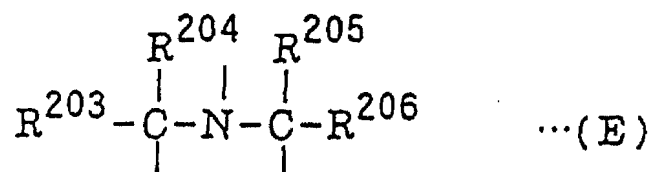
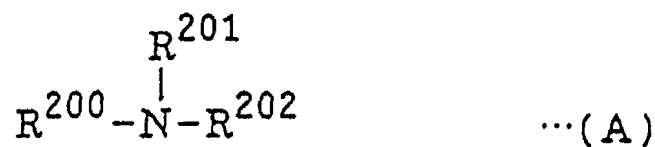
〔3〕有機塩基性化合物

本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのT - m o p 形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、有機塩基性化合物を添加することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のp K a 値で4 以上の化合物が好ましく使用される。

具体的には下記式（A）～（E）の構造を挙げることができる。

【0110】

【化30】



【0111】

ここで、 R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～20個のアルキル基、炭素数1～20個のシクロアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。上記アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基が好ましい。置換基を有するシクロアルキル基としては、炭素数1～20のアミノシクロアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0112】

好ましい具体例としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダズリン、ピラズリン、ピペラジン、アミノモルフォリン、アミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。これらの化合物は置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、例えば、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基等を挙げることができる。

【0113】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0114】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0115】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤/有機塩基性化合物(モル比)=2.5~300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤/有機塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0116】

〔4〕界面活性剤

本発明の組成物は、界面活性剤、特にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0117】

これらのフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤

として用いることができる。

【0118】

また、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元素以上の共重合体でもよい。

例えば、市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0119】

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量％、より好ましくは0.001～1質量％、特に好ましくは0.01質量％～1質量％である。

【0120】

〔5〕溶剤

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

本発明に於いては、溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類と、プロピレングリコール

モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類又は乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキル類とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。

【0121】

上記各成分を溶剤に溶解させた際の固形分濃度は、3～15質量%とすることが好ましく、5～10質量%とすることがより好ましい。

【0122】

〔6〕非ポリマー型溶解抑制剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、コントラストの点から、更に溶解抑制剤を含有することが特に好ましい。ここで、非ポリマー型溶解抑制剤とは、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する、少なくとも一つの酸分解性基を有する分子量10000以下の化合物、好ましくは分子量1000～5000の化合物である。ここで酸分解性基としては、例えば樹脂(A)におけるもの挙げることができる。

F₂エキシマレーザへの透明性の点からは、母核(酸分解性基以外の部位)中にフッ素原子が置換しているのが好ましい。

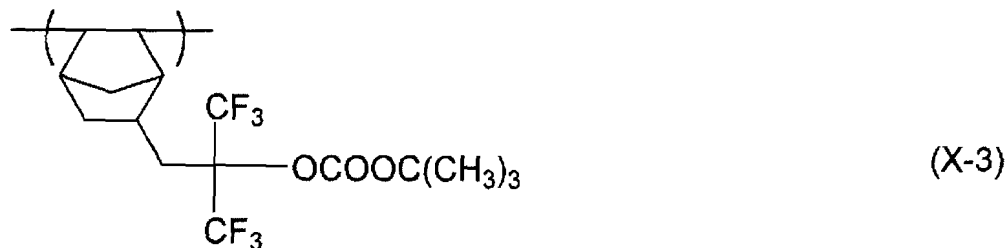
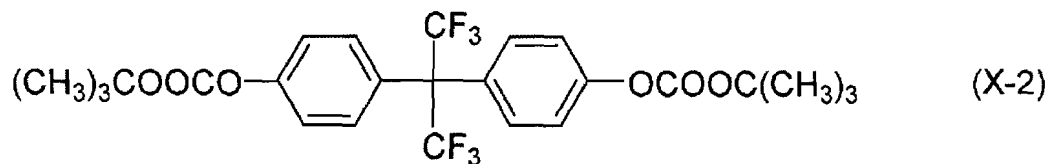
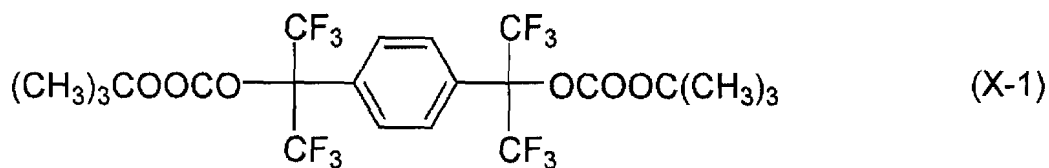
添加量は、組成物中の樹脂に対して3～50質量%が好ましく、より好ましくは5～40質量%、更に好ましくは7～30質量%である。

【0123】

非ポリマー型溶解抑制剤の具体例を以下に挙げるが、これらに限定するものではない。

【0124】

【化31】



【0125】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明の組成物を塗布し、加熱してレジスト膜を形成し、次いで活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0126】

本発明の組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸

ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%、pHは、通常10.0～15.0である。

【実施例】

【0127】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0128】

<樹脂(A)の合成>

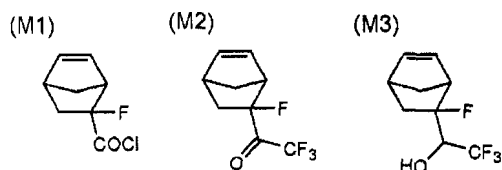
合成例1(モノマー(M3)の合成)

下記化合物(M1)175g(1.0mol)、トリフルオロメチルトリメチルシラン170g(1.2mol)及びテトラブチルアンモニウムフルオライド2.0gを1000mlのテトラヒドロフランに溶解し、0℃まで冷却する。6時間攪拌後、塩酸水溶液にて加熱し、加水分解する。反応終了後、反応物を酢酸エチルにて抽出、乾燥、濃縮して下記化合物(M2)を135g得た。

得られた化合物(M2)124.8g(0.6mol)をTHFに溶解し、0℃まで冷却、攪拌しているところに、ホウ素酸ナトリウム22.6g(0.4mol)を滴下し、そのまま30分攪拌する。反応終了後、反応物を酢酸エチルにて抽出、乾燥、濃縮して下記モノマー(M3)を72.3g得た。

【0129】

【化32】



【0130】

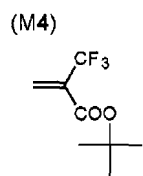
合成例2(樹脂(F-1)の合成)

モノマー(M3)42.4g(0.2mol)を窒素下で攪拌しているところに、アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業(株)製)1.0gを添加し、65℃にて加熱した。これとは別に、下記モノマー(M4)27.7g(0.2mol)及び開始剤V-65 1.0gをテトラヒドロフラン20gに溶解させたものを準備しておき、これを開始剤投入から30分後、反応液に2時間かけて滴下し、そのまま8時間攪拌した。

反応液をヘキサン1000mlに滴下し、ポリマーを沈殿させたのち、濾過により粉体を取り出して100℃で減圧乾燥し、32gの樹脂(F-1)を得た。得られた樹脂(F-1)をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は9900、分散度は1.2であった。

【0131】

【化33】



【0132】

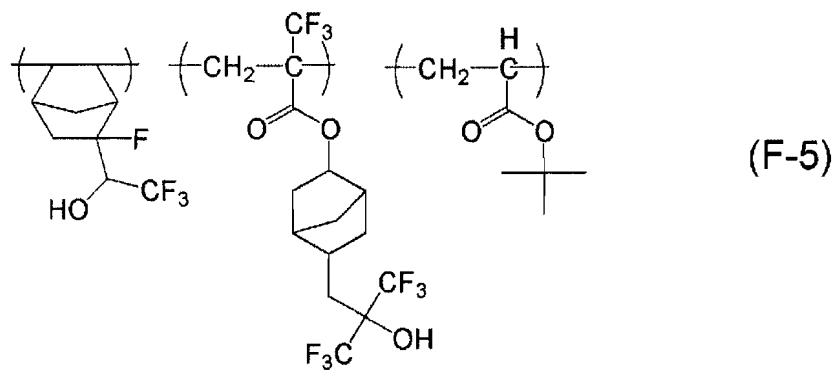
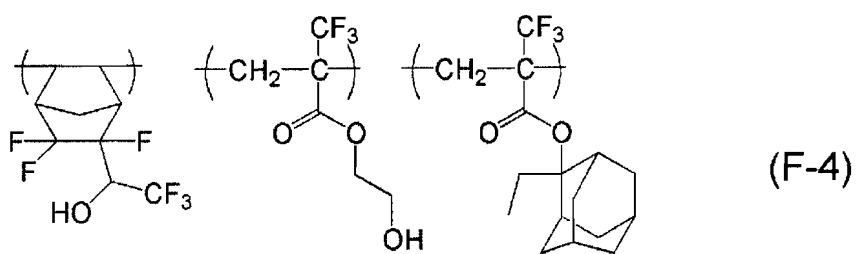
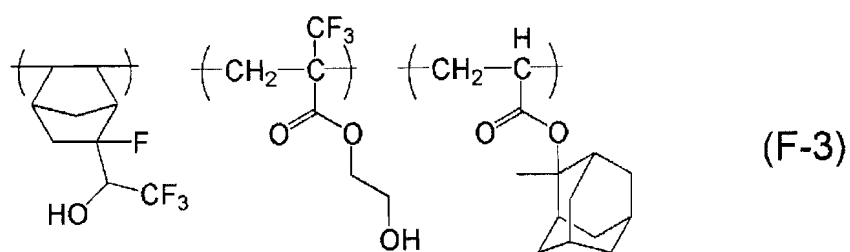
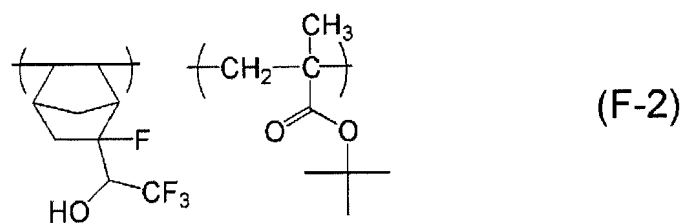
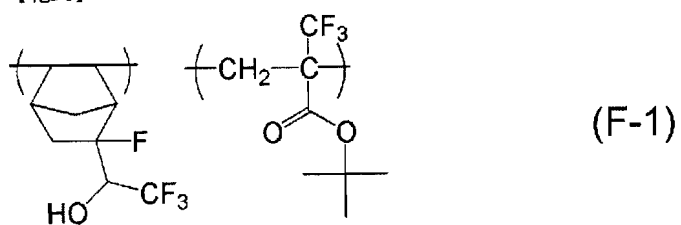
加えるモノマーを変更する以外は同様の方法で、樹脂（F-2）～（F-7）及び比較樹脂（C-1）～（C-2）を得た。

【0133】

以下、樹脂（F-1）～（F-7）及び比較樹脂（C-1）～（C-2）の構造を示す。

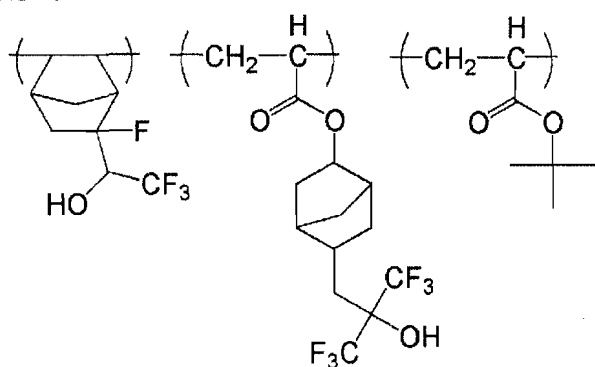
【0134】

【化34】

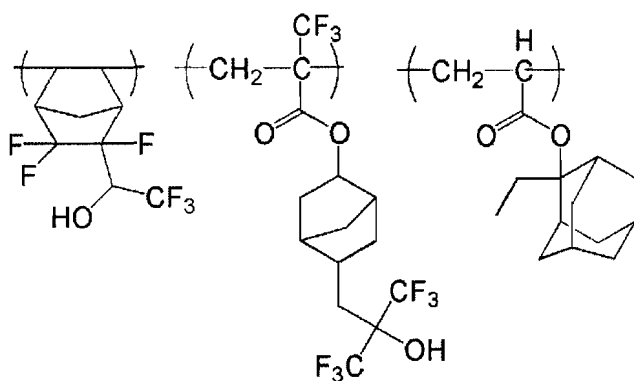


【0135】

【化35】



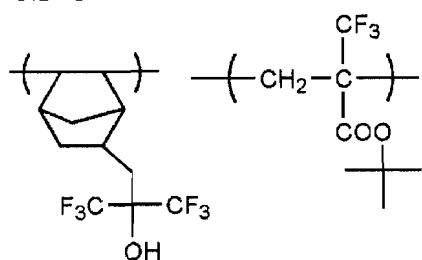
(F-6)



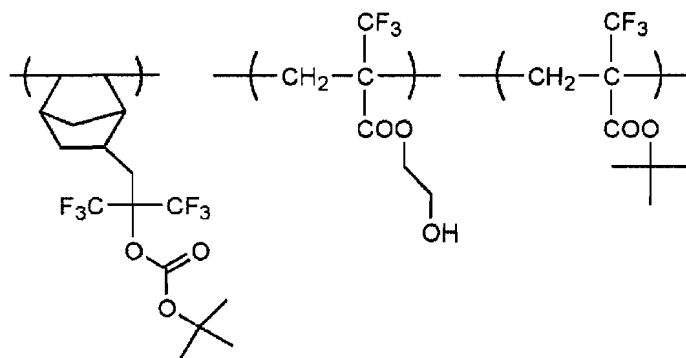
(F-7)

【0136】

【化36】



(C-1)



(C-2)

【0137】

下記表1に、樹脂(F-1)～(F-7)及び(C-1)～(C-2)のモル組成比、

重量平均分子量、分散度を示す。

【0138】

【表1】

樹脂	モル組成比*	重量平均 分子量	分散度
(F-1)	50/50	9900	1.2
(F-2)	50/50	12100	1.2
(F-3)	40/30/30	9800	1.2
(F-4)	40/30/30	11000	1.2
(F-5)	40/20/40	10500	1.2
(F-6)	40/20/40	10500	1.2
(F-7)	40/30/30	10500	1.2
(C-1)	50/50	15100	1.2
(C-2)	50/20/30	13000	1.2

*各構造式の左から順に対応

【0139】

＜透過率・画像形成性評価＞

下記表2に示す樹脂：1.2g、酸発生剤：0.030g、場合により有機塩基性化合物：0.0012g、界面活性剤：樹脂溶液に対し100ppm、非ポリマー型溶解抑制剤：0.24gを溶剤19.6gに溶解した樹脂溶液を0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過しポジ型レジスト液を調製した。

【0140】

〔透過率・ラインエッジラフネスの評価〕

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピンコータを利用して反射防止膜(DUV 42-6 Brewer Science, Inc. 製)を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、115℃90秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.1μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、KrFマイクロステッパを用いラインアンドスペース用マスク(ライン幅150nm、ライン/スペース=1:1)を使用してパターン露光し、露光後すぐに115℃90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて30秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。

上記レジスト膜をActon CAMS-507スペクトロメーターで吸収を測定し、157nmにおける透過率を算出した。

【0141】

また、ラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM((株)日立製作所製S-8840)により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出し、ラインエッジラフネス(LER)の指標とした(単位nm)。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0142】

〔感度・露光部/未露光部の溶解コントラストの評価〕

上記のように調整したポジ型レジスト液をスピンコータを利用して反射防止膜(DUV 42-6 Brewer Science, Inc. 製)を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、100℃90秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.15μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、F₂エキシマレーザー光源(リソテックジャパン社

製VUVES)を用いオープンフレームパターンを露光し、露光後すぐに110℃90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このレジスト膜に対して、感度、露光部/未露光部の溶解コントラストを評価した。

ここでいう感度とは、露光後のウエハーを130℃で90秒間加熱乾燥した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で60秒間現像を行い、純水で30秒間リンスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。

ここでいうコントラストとは、露光量-溶解速度曲線の傾き($\tan \theta$)を指す。

【0143】

〔ドライエッチング速度の評価〕

シリコン基板上にBrewer Science社製反射防止膜DUV30の膜を膜厚80nmで形成し、その上に上記で調製したポジ型レジスト液を塗布、120℃、90秒ベークして0.20 μ mの膜厚で塗設した。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置(CSE-1110)を用いて、エッチング速度を測定した。

測定条件を下記に示す。実施例10のレジストのエッチング速度を1.0とした時の各レジストの相対的エッチング速度比(各実施例レジストのエッチング速度/実施例10のレジストのエッチング速度)をもってエッチング耐性の指標とした。この値が大きいほどエッチングが劣り、値が小さいほどエッチングが良好であることを示す。

Chamber pressure: 40.0Pa

RF power: 800W

Gap: 9mm

CF₄ gas flow rate: 60ml/min

O₂ gas flow rate: 130ml/min

Time: 45sec

上記評価結果を表2に示した。

【0144】

【表2】

	樹脂	酸発生剤 (質量比)	有機 塩基性 化合物	溶解 抑制剤	界面 活性剤	溶剤 (質量比)	透過率	エッチング 速度比	感度 (mJ/cm ²)	溶解 コントラスト	ラインエッジ ファス (nm)
実施例 1	(F-1)	(z1)	S-2	60	1.3	3.5	6.5	6.2
実施例 2	(F-1)	(z1)	..	X-1	..	S-2	60	1.3	2.6	6.4	6.4
実施例 3	(F-1)	(z1) / (z21) (50/50)	N-1	..	W-1	S-2/S-1 (80/20)	60	1.3	4.0	6.5	6.2
実施例 4	(F-2)	(z1)	N-2	S-2	62	1.3	3.8	6.5	6.5
実施例 5	(F-3)	(z1)	N-1	..	W-2	S-2	62	1.2	2.5	6.5	6.6
実施例 6	(F-4)	(z1)	S-2	65	1.2	4.0	7.0	6.3
実施例 7	(F-5)	(z1) / (z17) (50/50)	..	X-2	..	S-2/S-3 (80/20)	64	1.1	2.7	6.8	6.4
実施例 8	(F-5)	(z2)	N-1	..	W-1	S-2	64	1.1	3.0	6.5	6.5
実施例 9	(F-6)	(z1) / (z17) (50/50)	..	X-2	..	S-2/S-3 (80/20)	56	1.1	3.2	6.6	6.4
実施例 10	(F-7)	(z1)	N-2	..	W-1	S-2	62	1.0	3.0	7.0	6.7
比較例 1	(C-1)	(z1)	S-2	55	1.6	5.4	5.0	8.0
比較例 2	(C-2)	(z1)	S-2	50	1.7	5.0	5.3	8.5

表2における記号の内容は以下のとおりである。

N-1：ヘキサメチレンテトラミン

N-2：1，5-ジアザビシクロ[4．3．0]-5-ノネン

W-1：メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）W-2：

メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素及びシリコン系）

S-1：乳酸エチル

S-2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-3：プロピレングリコールモノメチルエーテル

酸発生剤及び溶解抑制剤は先に例示したものである。

【0146】

表2から、本発明のポジ型レジスト組成物は、157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つエッチング速度、感度、溶解コントラスト、ラインエッジラフネス等の諸特性に優れていることが明らかである。

(72)発明者 神田 博美

静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB08 CB14 CB41 CB45 FA17